

0- 789966

На правах рукописи

Юнусова Лилия Марсельевна

**ДЕГИДРИРОВАНИЕ ЭТИЛБЕНЗОЛА В ПРИСУТСТВИИ ВОДЯНОГО
ПАРА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ВОДЫ, ПОДВЕРГНУТОЙ
НЕПРЕРЫВНОЙ И ПЕРИОДИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ**

05.17.04 – Технология органических веществ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань – 2011

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВПО «КНИТУ»)

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Ликумович Александр Григорьевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Шулаев Николай Сергеевич

доктор технических наук, профессор
Кемалов Алим Фейзрахманович

Ведущая организация: ОАО НИИ «Ярсинтез», г. Ярославль

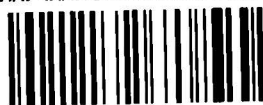
Защита состоится « 21 » сентября 2011 г. в 12 часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 при ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, (зал заседаний Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Казанского национального исследовательского технологического университета.

Электронная версия автореферата размещена на официальном сайте Казанского национального исследовательского технологического университета. Режим доступа: <http://www.kstu.ru>.

Автореферат разослан « 17 » августа 2011 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000687638

Ученый секретарь
диссертационного совета

Е.Н. Черезова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Стирол – один из важнейших продуктов нефтехимии, сырье для получения полистирола и различных сополимеров. Производство стирола – крупнотоннажное, мировые мощности по стиrolу в настоящее время составляют свыше 30 млн. т/год.

90 % мирового производства стирола получают дегидрированием этилбензола. Процесс проводят на железооксидном катализаторе в газовой фазе при температуре 580–630 °С. Для смещения равновесия реакции в сторону образования продуктов, этилбензол разбавляют водяным паром в массовом соотношении 1:3. Использование большого количества перегретого пара делает этот процесс дорогостоящим. Проблемы интенсификации процесса дегидрирования этилбензола в стирол, как правило, решаются усовершенствованием катализаторов или оптимизацией технологических параметров и конструкций аппаратов. Изучению этих путей посвящено большое количество работ, но, к сожалению, возможности этих вариантов ограничены.

В настоящее время широкое распространение в химической технологии приобретают методы физического воздействия на химические реакции. Появились такие новые области химии, как микроволновая химия, звукохимия, плазмохимия, химия ударных волн. С каждым годом увеличивается количество сообщений об успешном применении физических воздействий для проведения или ускорения химических реакций. Установлено, что физические воздействия ускоряют химические процессы иногда в 100 раз, увеличивают выход продукта реакции и при этом требуется гораздо меньше энергии. В связи с этим, одним из путей решения проблемы интенсификации производства стирола может быть переход на новые технологии, использующие физические явления, что и определяет актуальность данной работы.

Цель работы. Повышение эффективности процесса дегидрирования этилбензола воздействием физических полей на воду, применяемую для получения пара разбавления.

Научная новизна работы.

1. Впервые в процессе дегидрирования этилбензола применена непрерывная микроволновая активация воды, используемой для получения пара разбавления.

2. Проведено комплексное исследование влияния физических воздействий на процесс дегидрирования этилбензола, показана возможность интенсификации процесса микроволновым излучением, ультразвуком и звуком.

3. Установлен факт различного влияния микроволнового излучения, ультразвукового и звукового воздействия на процесс дегидрирования этилбензола.

4. Применена методика определения суммарной антиоксидантной активности воды, используемой в процессе дегидрирования этилбензола.

Установлено, что увеличение времени и степени физического воздействия на воду приводит к повышению количества свободных радикалов.

Практическая значимость. Установлено, что использование физических воздействий при дегидрировании этилбензола приводит к увеличению выхода целевого продукта – стирола. Для проведения опытно-промышленных испытаний рекомендовано использовать микроволновое излучение. Предложена блок-схема процесса дегидрирования этилбензола с непрерывной микроволновой активацией. Выдано техническое задание на проектирование и изготовление опытно-промышленной микроволновой установки, осуществляющей обработку воды и пара.

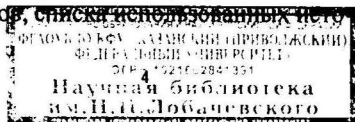
Апробация работы. Результаты работ были представлены на 12 Международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов «Жить в 21 веке» (г. Казань, 2008), Международной конференции «Актуальные проблемы нефтехимии» (г. Звенигород, 2009), Межрегиональном конкурсе научно-инновационных работ студентов и молодых ученых (г. Казань, 2009), XIII Международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений – V Кирпичниковские чтения» (г. Казань, 2009), Всероссийской научной школе для молодежи «Проведение научных исследований в области инноваций и высоких технологий нефтехимического комплекса» (г. Казань, 2010), Ежегодной научно-практической конференции «Инновации РАН - 2010» (г. Казань, 2010), XIII Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии-2010» с элементами научной школы для молодежи «Инновации в химии: достижения и перспективы» (г. Иваново, 2010), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2010» (г. Москва, 2010), 6-ой Международной конференции по инжинирингу «Icames 2010» (г. Стамбул, 2010), Республиканской научно-практической конференции «Высокоэффективные технологии в химии, нефтехимии и нефтепереработке» (г. Нижнекамск, 2011), Научной сессии НИЯУ МИФИ (г. Москва, 2011), Научной сессии КГТУ (г. Казань, 2011), Республиканском конкурсе научных работ на соискание премии им. Н.И. Лобачевского (г. Казань, 2011).

Работа признана победителем конкурса «50 Лучших инновационных идей для РТ» (г. Казань, 2008-2010), научных работ на соискание премии им. Н.И. Лобачевского (г. Казань, 2011).

Часть работы выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг., ГК № 14.740.11.0383.

Публикации. По теме диссертации опубликованы 3 статьи в журналах, рекомендуемых ВАК, 11 тезисов докладов на научных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 127 стр., содержит 12 табл, 53 рис. и перечень литературы из 171 наименований, состоит из введения, 4 глав, выводов, списка использованных источников.



Во введении обоснована актуальность, определена цель исследования, новизна и практическая значимость работы.

В первой главе изложены этапы развития, современное состояние и существующие пути повышения эффективности процесса дегидрирования этилбензола (ЭБ), а также приведен обзор патентной и периодической литературы по применению физических воздействий для интенсификации химических технологий. Проанализированы экспериментальные данные по влиянию микроволнового излучения (МВИ), ультразвукового (УЗ) и звукового (ЗВ) воздействий на различные процессы. Рассмотрены существующие теории о процессах, протекающих в веществе, подробнее в воде, при воздействии физических полей. Представлены данные, подтверждающие изменение свойств воды при физической обработке.

Во второй главе приведены характеристики используемых веществ и методики анализа. Описана лабораторная установка дегидрирования, МВИ-установка непрерывного действия, УЗ- и ЗВ-установки периодического действия.

В третьей главе приведены результаты экспериментального исследования по влиянию МВИ, УЗ, ЗВ обработки воды, используемой для получения пара разбавления, на показатели процесса дегидрирования ЭБ. Проведен расчет кинетических параметров. Предложен предполагаемый механизм воздействия МВИ, УЗ, ЗВ на реакцию дегидрирования ЭБ.

В четвертой главе на основе полученных результатов обоснован выбор МВИ для обработки воды в процессе дегидрирования ЭБ. Приведены рекомендации для проведения опытно-промышленных испытаний процесса дегидрирования ЭБ с использованием МВИ.

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность д.т.н., профессору Р.А. Ахмедьяновой, к.х.н., доценту В.Г. Урядову за помощь и консультации в выполнении и обсуждении работы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные исследования по интенсификации процесса дегидрирования ЭБ (схема 1) проводились на лабораторной установке с реактором проточного типа на неподвижном слое железооксидного катализатора марки К-24 в присутствии пара, полученного из воды, подвергнутой физическим воздействиям.

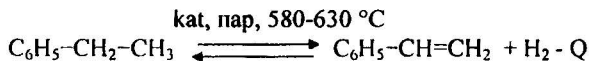


Схема 1 – Реакция дегидрирования ЭБ на железооксидном катализаторе

Лабораторная установка дегидрирования состоит из реакторного блока, узла подачи сырья и воды, конденсации и приема продуктов реакции (рис. 1).

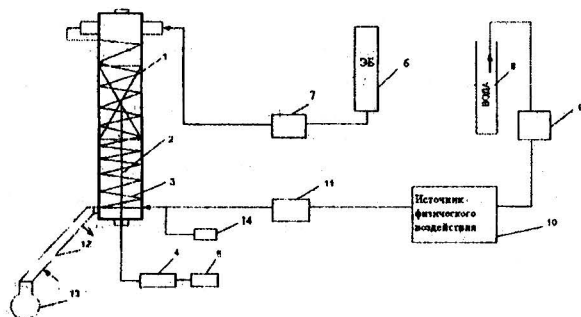


Рис. 1 – Схема лабораторной установки каталитического дегидрирования ЭБ с применением физического воздействия: 1 – реактор; 2 – термопара; 3 – нагревательный элемент-испаритель; 4 – ЛАТР; 5 – измеритель-регулятор температуры; 6 – емкость для ЭБ; 7 – насос для подачи ЭБ; 8 – емкость для воды; 9 – насос для подачи воды в установку физического воздействия; 10 – источник физического воздействия; 11 – насос для подачи воды в реактор; 12 – конденсатор; 13 – приемник катализата; 14 – компрессор

Для получения пара разбавления использовалась дистиллированная вода.

Непрерывная активация воды МВИ осуществлялась на лабораторной МВИ-установке, которая была сконструирована совместно со специалистами в области микроволновых технологий (рис. 2). Рабочая частота 2450 МГц, максимальная мощность 900 Вт.

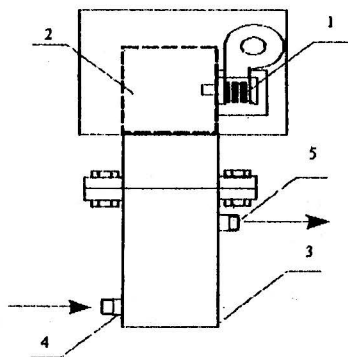


Рис. 2 – Схема МВИ-установки: 1 – узел МВИ; 2 – волновод; 3 – резонаторная камера; 4 – входной штуцер; 5 – выходной штуцер

ЗВ обработка воды проводилась на стандартном приборе фирмы «Роботрон» (рис. 3). ЗВ-установка позволяет регулировать частоту воздействия (0,03-20 кГц), интенсивность звуковых колебаний равна $2,55 \text{ Вт/см}^2$.

УЗ обработке вода подвергалась в УЗ-установке GY 3560. Рабочая частота 40 кГц, максимальная мощность 60 Вт. Время ЗВ и УЗ обработки подбиралось экспериментально.

Продукты дегидрирования анализировались методом газожидкостной хроматографии на хроматографе «Кристалл Люкс 4000М» с пламенно-ионизационным детектором.

Процесс проводился при условиях, близких к промышленным: температура $T=580-630^\circ\text{C}$, давление $P=1 \text{ атм.}$, объемная скорость подачи сырья $W=1,0-2,5 \text{ ч}^{-1}$, массовое соотношение [ЭБ]:[вода] = 1:1-4.

В качестве показателей эффективности применения физических воздействий в процессе дегидрирования ЭБ приняты выход стирола (СТ), конверсия ЭБ, селективность. Указанные показатели устанавливаются по стандартной методике определения активности катализатора дегидрирования ЭБ.

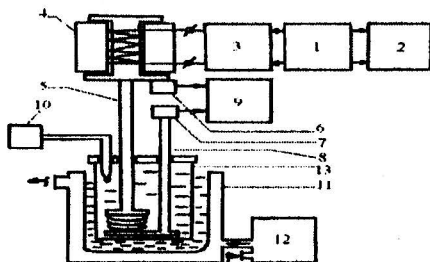


Рис. 3 – Схема установки ЗВ воздействия фирмы «Роботрон»: 1 – звуковой генератор; 2 – частотомер; 3 – усилитель низкой частоты; 4 – электродинамическая головка; 5 – задатчик входного сигнала; 6 – датчик входного сигнала; 7 – датчик выходного сигнала; 8 – приемник колебаний; 9 – двулучевой осциллограф; 10 – термopapa; 11 – термостатирующая кювета; 12 – ультрагермостат; 13 – измерительная кювета

Дегидрирование этилбензола с использованием пара разбавления, полученного из воды, подвергнутой физической обработке

Для воды, обработанной МВИ, прослеживается тенденция увеличения выхода СТ с увеличением мощности МВИ-установки (рис. 4, зависимость 2) и при этом наблюдается повышение температуры воды на выходе из МВИ-установки. Сравнительные данные по выходу СТ, полученные при применении воды, нагретой термическим способом до температур, достигаемых при определенных мощностях МВИ-установки (рис. 4, зависимость 1) и подвергнутой воздействию МВИ (рис. 4, зависимость 2) показывают, что нагрев воды термическим способом не влияет на выход СТ.

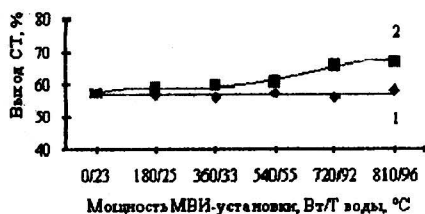


Рис. 4 – Изменение выхода СТ в

зависимости от температуры воды, процессе дегидрирования ЭБ от подаваемой в испаритель: нагретой температуры дегидрирования при термическом способе (1) и использовании необработанной МВИ (2) и подвергнутой воздействию МВИ (2). $W=1,5 \text{ ч}^{-1}$, $T=600^\circ\text{C}$, $[\text{ЭБ}]:[\text{вода}]=1:3$, мас.

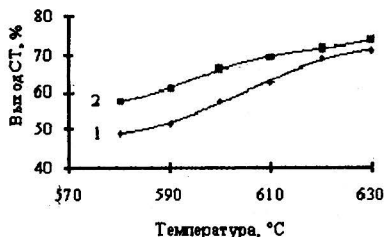


Рис. 5 – Зависимость выхода СТ в

зависимости от температуры воды, процессе дегидрирования ЭБ от подаваемой в испаритель: нагретой температуры дегидрирования при термическом способе (1) и использовании необработанной МВИ (2) и подвергнутой воздействию МВИ (2). $W=1,5 \text{ ч}^{-1}$, $T=600^\circ\text{C}$, $[\text{ЭБ}]:[\text{вода}]=1:3$, мас.

В химической технологии существенное значение имеют технологические параметры процесса, поэтому исследованы зависимости выхода СТ, конверсии ЭБ и селективности от температуры дегидрирования, скорости подачи ЭБ, степени разбавления и промежутка времени между обработкой воды МВИ и ее подачей на процесс дегидрирования. Установлено, что во всем диапазоне температур выход СТ в серии, в которой применена подвергнутая МВИ вода – выше на 3-10 % (абс.) (рис. 5). Это означает, что в случае использования МВИ достижение определенного выхода СТ возможно при более низких температурах, что позволит снизить энергозатраты на проведение процесса. Оптимальной степенью разбавления, как и в случае дегидрирования с необработанной водой, является массовое соотношение $[\text{ЭБ}]:[\text{вода}]=1:3$ (рис. 6). Дальнейшее увеличение степени разбавления водой не приводит к значительному увеличению выхода целевого продукта.



Рис. 6 – Зависимость выхода СТ в процессе дегидрирования ЭБ от степени разбавления при использовании

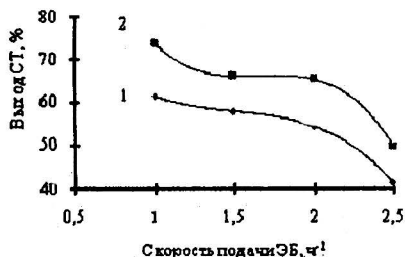


Рис. 7 – Зависимость выхода СТ в процессе дегидрирования ЭБ от

скорости подачи ЭБ при необработанной (1) и обработанной МВИ (2) воды. $T=600^\circ\text{C}$, $W=1,5 \text{ ч}^{-1}$, $[\text{ЭБ}]:[\text{вода}]=1:3$, мас.

Оптимальной скоростью подачи ЭБ является 1 ч^{-1} , для которой наблюдается максимальный эффект от применения МВИ: выход СТ увеличивается на 13 % (абс.) (рис. 7). Можно отметить, что выход СТ при использовании воды, подвергнутой МВИ, во всех режимах увеличивается за счет повышения конверсии ЭБ, т.к. селективность процесса изменяется незначительно.

В ходе экспериментальных исследований было выяснено, что с течением времени, прошедшим после воздействия, вода утрачивает способность интенсификации процесса дегидрирования. Поэтому необходимо использовать воду, подвергнутую воздействию МВИ, не более чем за час до подачи на процесс (рис. 8).

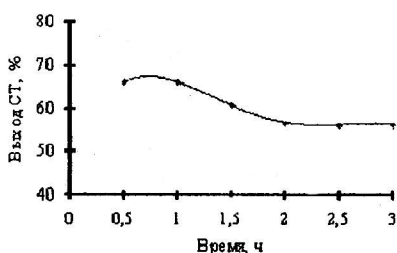


Рис. 8 – Зависимость выхода СТ

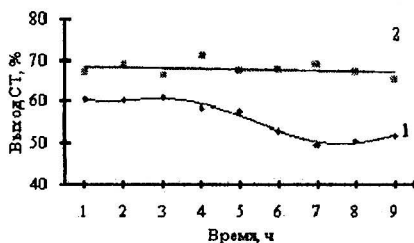


Рис. 9 – Изменение выхода СТ во

от времени между обработкой воды времени в процессе дегидрирования ЭБ МВИ и подачей на процесс с применением необработанной (1) и дегидрирования ЭБ. $T=600 \text{ }^{\circ}\text{C}$, обработанной МВИ (2) воды. $T=610 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $W=1,5 \text{ ч}^{-1}$, $[\text{ЭБ}]:[\text{вода}] = 1:3$, мас. $W=2,0 \text{ ч}^{-1}$, $[\text{ЭБ}]:[\text{вода}] = 1:3$, мас.

Приведенные результаты показывают, что при дегидрировании ЭБ на катализаторе К-24 в присутствии пара, полученного из воды, подвергнутой МВИ, общие закономерности влияния условий дегидрирования на показатели процесса сохраняются, при этом достигается более высокий выход СТ при температуре, соответствующей нижнему пределу процесса дегидрирования ЭБ.

Исследование продолжительности эффективной работы катализатора показало, что в случае дегидрирования ЭБ с применением необработанной воды (рис. 9, зависимость 1) выход СТ составляет около 60 %, затем наблюдается его снижение. По истечении 9 часов работы выход СТ составляет 52 %. Значительное уменьшение выхода СТ в случае применения необработанной воды связано со снижением активности катализатора, что было спровоцировано проведением процесса при условиях, способствующих быстрой дезактивации катализатора. В случае дегидрирования в этих же условиях с применением обработанной МВИ воды выход СТ сохраняется на уровне 65-67 % в течение всего времени эксперимента (рис. 9, зависимость 2).

Для сравнения влияния обработанной МВИ воды на работу более современных катализаторов дегидрирования были поставлены опыты на зарубежном катализаторе дегидрирования фирмы BASF S6-34, который отличается от катализатора К-24 по составу промоутеров, более высокой активностью и механической прочностью на раздавливание. Исследование процесса дегидрирования ЭБ на катализаторе S6-34 в присутствии необработанной и обработанной МВИ воды показало, что эффективность применения МВИ на этом катализаторе практически такая же, как и на отечественном катализаторе (табл. 1).

Таблица 1 – Выход СТ в зависимости от марки катализатора. $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $W=1,5\text{ ч}^{-1}$, $[\text{ЭБ}]:[\text{вода}]=1:3$, мас.

Марка катализатора	Выход СТ при дегидрировании ЭБ, %	
	с необработанной водой	с обработанной МВИ водой
К-24	58	66
S6-34	62	69

В ходе исследования влияния УЗ обработки воды, используемой в процессе дегидрирования ЭБ, варьировались: мощность и время обработки воды, а также температура дегидрирования и скорость подачи сырья.

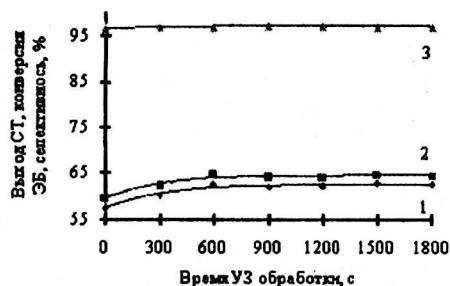


Рис. 10 – Зависимость выхода СТ (1), конверсии ЭБ (2), селективности процесса (3) от времени обработки воды УЗ. $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$. $[\text{ЭБ}]:[\text{вода}]=1:3$, мас., $W=1,5\text{ ч}^{-1}$, мощность УЗ обработки 35 Вт

Таблица 2 – Влияние мощности УЗ-установки на показатели процесса дегидрирования ЭБ. $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $W=1,5\text{ ч}^{-1}$, $[\text{ЭБ}]:[\text{вода}]=1:3$, мас.

Мощность УЗ-установки, Вт	Выход СТ, %	Конверсия ЭБ, %	Селективность процесса, %
35	63	65	97
50	64	66	97
60	65	67	97

При обработке воды в течение 600 с наблюдаются максимальные значения выхода СТ и конверсии ЭБ, удовлетворительная селективность (рис. 10). Дальнейшее увеличение времени обработки воды не оказывает значительного влияния на показатели процесса дегидрирования ЭБ.

Увеличение мощности установки УЗ воздействия приводит к повышению выхода СТ на 2 % (абс.) за счет роста конверсии и не оказывает влияния на

селективность процесса (табл. 2). Использование в процессе дегидрирования ЭБ воды, подвергнутой УЗ воздействию, в интервале температур 580-620 °С позволило увеличить выход СТ на 1-6 % (абс.) (рис. 11).

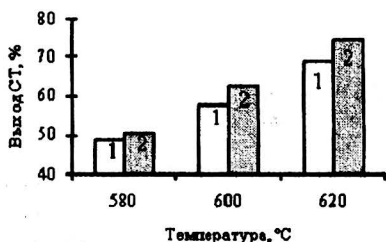


Рис. 11 – Зависимость выхода СТ в процессе дегидрирования ЭБ от температуры дегидрирования при использовании необработанной (1) и обработанной УЗ (2) воды. $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $W=1,5\text{ ч}^{-1}$, $[\text{ЭБ}]:[\text{вода}] = 1:3$, мас., мощность УЗ обработки 35 Вт, время обработки 600 с

Таблица 3 – Показатели процесса дегидрирования ЭБ при использовании воды, подвергнутой ЗВ обработке, в зависимости от времени обработки воды. $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $W=1,5\text{ ч}^{-1}$, $[\text{ЭБ}]:[\text{вода}] = 1:3$, мас.

Время обработки, с	Выход СТ, %	Конверсия ЭБ, %	Селективность, %
300	61	64	95
600	64	67	96
1200	65	67	97
1800	65	68	96

С целью определения оптимального режима ЗВ воздействия было исследовано влияние времени и частоты воздействия на показатели процесса дегидрирования ЭБ при резонансных частотах воды и разных температурах.

Максимальный эффект при использовании воды, подвергнутой ЗВ активации, достигался при частоте 8,2 кГц и температуре дегидрирования 620 °С (рис. 12).

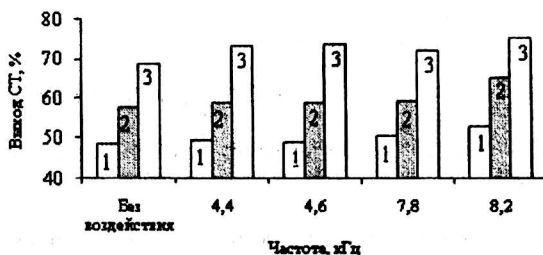


Рис. 12 – Зависимость выхода СТ в процессе дегидрирования ЭБ от частоты ЗВ воздействия при температурах дегидрирования: 580 °С (1); 600 °С (2); 620 °С (3). Время обработки 1200 с, $W=1,5\text{ ч}^{-1}$, $[\text{ЭБ}]:[\text{вода}] = 1:3$, мас.

Наиболее эффективным временем обработки при частоте 8,2 кГц является 1200 с, дальнейшее увеличение времени не приводит дополнительному повышению выхода СТ (табл. 3).

При обработке воды ЗВ воздействием не происходит увеличения ее температуры, т.е. природа воздействия не является тепловой.

Исследование влияния физических воздействий на механизм реакции дегидрирования этилбензола

Представленные выше результаты экспериментов показывают, что электромагнитное излучение и механические колебания способствуют интенсификации процесса дегидрирования ЭБ. Однако это влияние носит различный характер. Так, МВИ эффективно интенсифицирует процесс в исследуемом интервале при низких температурах, а УЗ и ЗВ эффективнее действуют при повышенных температурах. С целью выбора оптимальных условий внешнего физического воздействия нами проведено исследование эффективной кинетики реакции дегидрирования ЭБ на гетерогенном катализаторе в интервале температур 580-620 °С, рассчитаны значения эффективной константы скорости реакции дегидрирования ЭБ (k), кажущейся энергии активации (E^*) и предэкспоненциального множителя (A), построены зависимости логарифма кажущейся константы скорости от обратной температуры (рис. 13).

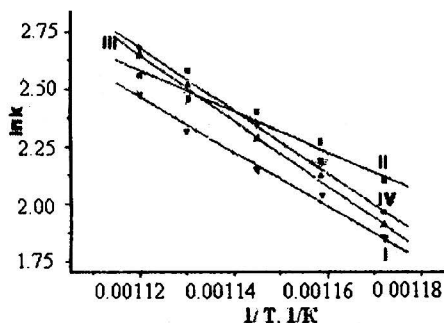


Рис. 13 – Зависимость $\ln k$ от обратной температуры. I – без воздействия; II – МВИ; III – ЗВ; IV – УЗ

Зависимости, соответствующие дегидрированию с применением воды, подвергнутой физическим воздействиям (рис. 13, зависимости II, III, IV), показывают более высокую активность (расположены выше) по сравнению с применением необработанной воды (рис. 13, зависимость I). Зависимости, соответствующие ЗВ (рис. 13, зависимость III) и УЗ (рис. 13, зависимость IV) проходят параллельно, как и ожидалось, т.к. природа этих воздействий одинакова.

Далее ЗВ и УЗ будут рассматриваться под общим названием – акустика (Ак). Зависимости, соответствующие Ак, пересекаются с зависимостью, соответствующей воздействию МВИ (рис. 13, зависимость II). Подобное расположение Аррениусовских прямых говорит о существенном различии в характере воздействия МВИ и Ак на ход реакции дегидрирования.

Как известно, гетерогенно-каталитическая реакция обязательно включает две стадии: диффузионную и кинетическую. Значение кажущейся энергии активации реакции с МВИ ниже, чем у реакции без воздействия (табл. 4), что позволяет предположить о влиянии МВИ на кинетическую стадию. Отличающаяся по характеру влияния Ак активация, возможно, будет оказывать влияние на диффузионный процесс: ей соответствуют самые большие значения энергии активации (табл. 4).

Таблица 4 – Значения кажущейся энергии активации и предэкспоненциального множителя

Внешнее воздействие	E^* , кДж/моль	$\lg A$
МВИ	73	5,42
ЗВ	114	7,83
УЗ	118	8,03
Без воздействия	100	6,90

Однако, несмотря на это различие, график зависимости логарифма предэкспоненциального множителя от кажущейся энергии активации представляет собой прямую, характеризуемую коэффициентом корреляции с высоким значением (рис. 14). Это говорит о том, что природа переходного состояния во всех случаях примерно одинаковая.

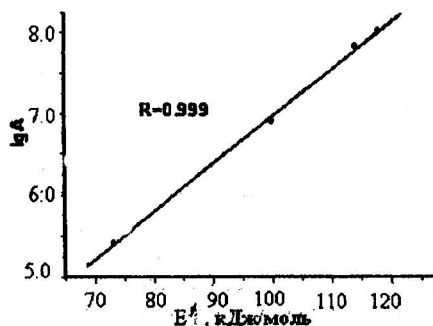


Рис. 14 – Зависимость логарифма предэкспоненциального множителя от кажущейся энергии активации

Природа переходного состояния органической реакции сопряжена с ее механизмом. О механизме гетерогенно-каталитического дегидрирования ЭБ однозначные сведения в литературе отсутствуют. Однако для процесса дегидрирования бутенов в качестве первой стадии предполагается образование аллил-радикала. Системой, близкой по строению, является бензил-радикал и, соответственно, в случае ЭБ – фенилэтильный радикал. Образование радикала должно происходить на поверхности катализатора. При этом разрыв углерод-водородной связи требует затрат энергии. Поскольку активированная МВИ вода интенсифицирует процесс дегидрирования, то можно предположить, что энергию, необходимую для разрыва связи С–Н, передает обработанная вода. В этом заключается ее активное участие непосредственно в химическом превращении ЭБ. Поэтому можно говорить о том, что вода, используемая в процессе дегидрирования ЭБ, выполняет дополнительную функцию, наряду с тем, что является теплоносителем, разбавителем и способствует сжиганию кокса с поверхности катализатора.

Хемосорбированный ЭБ обладает свойствами основания Льюиса. Катализатор, основу которого составляет оксид железа (III), является кислотой Льюиса. Кислотно-основное взаимодействие между ЭБ и катализатором может быть причиной хемосорбции ЭБ на поверхности железооксидного катализатора. Перераспределение электронной плотности в комплексе ЭБ и оксида железа (III) может облегчать разрыв углерод-водородной связи.

Однако образовавшийся радикал является уже не основанием, а кислотой, которая будет десорбироваться с поверхности катализатора. Десорбция связана с диффузионной стадией гетерогенно-каталитического процесса, которая протекает с большей энергией активации, чем область кинетического контроля. Соответственно объяснить близость природы переходного состояния можно тем, что МВИ стимулирует образование радикала, а Ак воздействие стимулирует его десорбцию с поверхности катализатора.

Исследование антиоксидантной активности воды

С целью экспериментального подтверждения наличия стадии, включающей образование радикала при физическом воздействии и влияние его на процесс дегидрирования, нами исследована суммарная антиоксидантная активность (САОА) воды, участвующей в процессе. Определение САОА воды осуществлялось по сертифицированной методике МВИ-006-52722949-09. Методика предназначена для количественного химического анализа САОА воды в лабораторных условиях в пересчете на стандартный образец – рутин, кулонометрическим титрованием электрогенерированными галогенами в присутствии активных форм кислорода. Измерение САОА позволяет получить сведения об общем уровне содержания свободных радикалов в рассматриваемой системе. Следует отметить, что вода, побывавшая в контакте с продуктами дегидрирования, обладает высокими антиоксидантными свойствами, что соответствует восстановительным свойствам среды, содержащей продукты (табл. 5). Причем уровень САОА воды в катализате не

зависит от состояния воды, подаваемой в реактор. Исследование воды с добавкой перекиси водорода показало, что САОА в такой системе наоборот возрастает (табл. 5). Возможно, с этим связано отсутствие влияния перекисей на каталитическое дегидрирование ЭБ.

Таблица 5 – САОА воды, используемой в процессе дегидрирования

Вода	САОА, мг рутина на 1 дм ³ воды	Относи- тельная погреш- ность, %
Исходная дистиллированная	4,13	5,29
Вода, обработанная МВИ (720 Вт)	2,44	5,29
В продуктах реакции, исходная	96,67	7,07
В продуктах реакции, обработанная МВИ	96,63	3,77
Вода, содержащая 1 % H ₂ O ₂	5,19	4,11
Вода, обработанная УЗ (50 Вт)	2,14	5,73
Вода, обработанная ЗВ (8,2 кГц)	3,08	5,16

Увеличение мощности и длительности обработки приводит к снижению САОА, что можно интерпретировать как накопление радикалов в исходной воде (рис. 15).

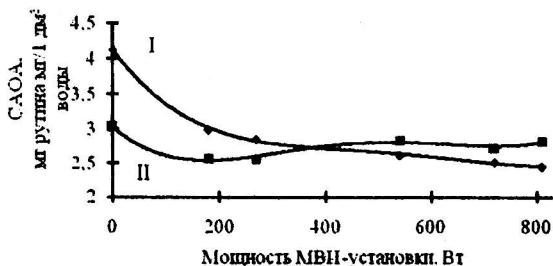


Рис. 15 – Зависимость средних значений САОА воды, используемой в шихте, от мощности МВИ, используемой при ее обработке. I – САОА воды на входе в реактор, II – САОА воды после контакта с катализатором на выходе из реактора

С другой стороны САОА воды, побывавшей в контакте с катализатором, остается практически на одном уровне (рис. 15). По-видимому, в присутствии катализатора устанавливается определенный уровень САОА воды, и, соответственно, может устанавливаться определенный уровень концентрации свободных радикалов на поверхности, которые стимулируют разрыв углерод-водородной связи.

Применение обработанной МВИ воды вызывает снижение энергии активации реакции дегидрирования по сравнению с дегидрированием без воздействия. Поэтому можно предположить, что обработка МВИ приводит не только к насыщению воды энергией, которая в ходе процесса передается для разрыва связи С–Н, но также к накоплению в ней гидроксил-радикалов, которые способствуют разрыву связи С–Н с образованием воды. Данная стадия соответствует окислительному дегидрированию, которое, как известно, протекает в более мягких условиях, чем обычное, в отсутствие кислорода, что, в частности, согласуется с эффективностью МВИ в диапазоне низких температур, рекомендуемых для дегидрирования ЭБ.

Таким образом, для опытно-промышленного испытания рекомендуется использовать более эффективное физическое воздействие – МВИ.

Промышленная технологическая схема дегидрирования ЭБ предусматривает подачу водяного пара в реактор дегидрирования двумя потоками, поэтому при модернизации процесса дегидрирования ЭБ рекомендуется установить две МВИ-установки с мощностью 5-10 кВт: одну – на подаче пара с ТЭЦ, а вторую – до котла-утилизатора (рис. 16).

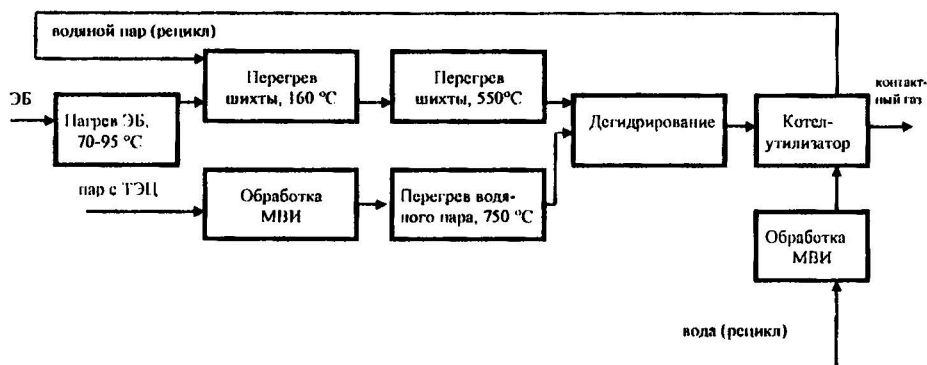


Рис. 16 – Блок-схема расположения МВИ-установок в процессе дегидрирования ЭБ

Предполагаемый экономический эффект от внедрения данной разработки составляет 3000 рублей с каждой тонны стирала.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что проведение процесса дегидрирования этилбензола с непрерывной микроволновой активацией воды, используемой для получения пара разбавления; приводит к увеличению выхода целевого продукта – стирола на 2-13 % (абс.); с периодической акустической активацией – на 2-6 % (абс.). Эффективность использования физических полей зависит от вида и степени воздействия, условий дегидрирования.

2. Выявлено, что использование воды, подвергнутой микроволновому излучению, эффективнее при пониженных температурах, а в случае применения подвергнутой акустическому воздействию – при повышенных температурах, рекомендуемых для дегидрирования этилбензола.

3. Физические воздействия способствуют увеличению активности воды, которая сохраняется в жидкости на протяжении достаточно длительного времени, а также после испарения, что подтверждается экспериментальными данными.

4. С использованием методики определения САОА воды установлено, что увеличение времени и степени физического воздействия приводит к повышению количества свободных радикалов в ней, что способствует интенсификации процесса получения стирола.

5. Разработана блок-схема модернизации существующего процесса дегидрирования этилбензола с включением в технологию МВИ-установки.

6. Предполагаемый экономический эффект от внедрения данной разработки составляет 3000 рублей с каждой тонны стирола.

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК для размещения материалов кандидатских диссертаций:

1. Юнусова, Л.М. Интенсификация процесса дегидрирования этилбензола с применением энергии микроволн / Л.М. Юнусова, А.Г. Ликумович, Р.А. Ахмедьянова, Р.С. Яруллин, Х.В. Мустафин // Катализ в промышленности. - 2010. - №2. - С. 39-41.

2. Юнусова, Л.М. Повышение эффективности дегидрирования этилбензола. Влияние на процесс обработки воды, подвергнутой микроволновому, акустическому и ультразвуковому воздействию / Л.М. Юнусова, В.Г. Урядов, А.Г. Ликумович, А.А. Лапин, Р.А. Ахмедьянова // Бутлеровские сообщения. - 2011. - Т. 24. - №1. - С. 133-141.

3. Юнусова, Л.М. Исследование антиоксидантной активности воды, обработанной микроволновым излучением и используемой для получения стирола путем дегидрирования этилбензола / Л.М. Юнусова, В.Г. Урядов, А.Г. Ликумович, А.А. Лапин, Р.А. Ахмедьянова // Бутлеровские сообщения. - 2011. - Т. 26. - №11. - С. 1-11.

Материалы конференций:

1. Юнусова, Л.М. Получение стирола с применением обработанной МВИ воды / Л.М. Юнусова, А.Г. Лиакумович // Материалы 12-ой Международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов «Жить в 21 веке». - Казань, 2008. - С. 5.

2. Юнусова, Л.М. Применение энергии микроволнового излучения для интенсификации нефтехимических процессов / Л.М. Юнусова, А.Г. Лиакумович // Материалы Международной конференции «Актуальные проблемы нефтехимии». - Звенигород, 2009. - С. 150-151.

3. Юнусова, Л.М. Микроволновое излучение – интенсификатор процесса дегидрирования этилбензола / Л.М. Юнусова, А.Г. Лиакумович, Р.А. Ахмедьянова // Сборник тезисов докладов Межрегионального конкурса научно-инновационных работ студентов и молодых ученых. - Казань, 2009. - С. 26-27.

4. Юнусова, Л.М. Микроволновые процессы в условиях непрерывного потока / Л.М. Юнусова, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Лиакумович, Х.В. Мустафин, Р.С. Яруллин // Материалы тезисов докладов XIII Международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений – V Кирпичниковские чтения». - Казань, 2009. - С. 21.

5. Юнусова, Л.М. Исследование влияния акустического воздействия на процесс получения стирола / Л.М. Юнусова, А.Р. Гатауллина, Р.А. Ахмедьянова, Х.В. Мустафин // Материалы Всероссийской научной школы для молодежи «Проведение научных исследований в области инноваций и высоких технологий нефтехимического комплекса». - Казань, 2010. - С. 30.

6. Лиакумович, А.Г. Использование СВЧ воздействия в процессах пиролиза и дегидрирования углеводородов в установках непрерывного воздействия / А.Г. Лиакумович, Р.А. Ахмедьянова, Л.М. Юнусова, Р.С. Яруллин, Х.В. Мустафин, А.А. Якупов, А.М. Екимова, Р.Ф. Мюллер // Материалы ежегодной научно-практической конференции «Инновации РАН - 2010». - Казань, 2010. - С. 40-42.

7. Юнусова, Л.М. Исследование влияния ультразвука на показатели процесса дегидрирования этилбензола / Л.М. Юнусова, А.Г. Лиакумович, Р.А. Ахмедьянова, Р.С. Яруллин, Х.В. Мустафин // Материалы XIII Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии-2010» с элементами научной школы для молодежи «Инновации в химии: достижения и перспективы». - Иваново, 2010. - С. 163.

8. Юнусова, Л.М. Дегидрирование этилбензола в присутствии воды, подвергнутой физическому воздействию / Л.М. Юнусова, А.Г. Лиакумович, Р.А. Ахмедьянова, В.Г. Урядов // Материалы Республиканской научно-практической конференции «Высокоэффективные технологии в химии, нефтехимии и нефтепереработке». - Нижнекамск, 2011. - С. 25.

9. Юнусова, Л.М. Исследование влияния микроволнового излучения на показатели процесса дегидрирования этилбензола / Л.М. Юнусова, А.Г.

Лиакумович, Р.А. Ахмедьянова // Материалы научной сессии НИЯУ МИФИ. - Москва, 2011. - Т. 2. - С. 160.

10. Юнусова, Л.М. Интенсификация процесса дегидрирования этилбензола с применением физических воздействий / Л.М. Юнусова, А.Г. Лиакумович, Р.А. Ахмедьянова // Материалы научной сессии КГТУ. - Казань, 2011. - С. 53.

11. Юнусова, Л.М. Исследование влияния физических воздействий на процесс дегидрирования этилбензола / Л.М. Юнусова, А.Г. Лиакумович // Материалы Республиканского конкурса научных работ на соискание премии им. Н.И. Лобачевского. - Казань, 2011. - С. 344-345.

Соискатель



Л.М.Юнусова

Заказ **207**

Тираж 100 экз.

Офсетная лаборатория Казанского государственного технологического университета

420015, Казань, К.Маркса. 68

